

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 680 997 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95106003.7**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08K 5/54, C08L 21/00**

22 Anmeldetag: **21.04.95**

30 Priorität: **04.05.94 DE 4415658**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**08.11.95 Patentblatt 95/45**

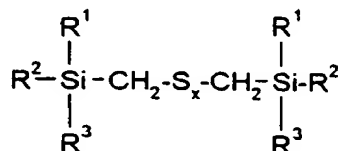
**D-51368 Leverkusen (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT**

72 Erfinder: **Scholl, Thomas, Dr.**  
**Alte Wipperfürther Strasse 24A**  
**D-51469 Bergisch Gladbach (DE)**  
Erfinder: **Weidenhaupt, Hermann-Josef, Dr.**  
**Pfarrer-Forst-Strasse 3**  
**D-52388 Nörvenich (DE)**

54 **Schwefelhaltige Organosiliciumverbindungen enthaltende Kautschukmischungen.**

57 Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen, enthaltend mindestens einen Kautschuk, einen Vernetzer, einen Füllstoff, gegebenenfalls weitere Kautschukhilfsmittel sowie mindestens ein Verstärkungsadditiv der Formel



finden Verwendung zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, aus denen insbesondere Reifen hergestellt werden können, die einen geringen Rollwiderstand aufweisen, verbunden mit einem guten Naß-Rutsch-Verhalten und einer hohen Abriebsfestigkeit.

EP 0 680 997 A1

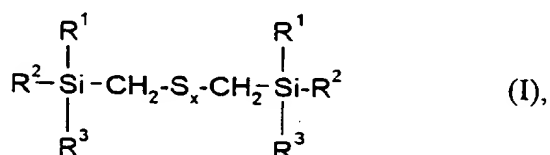
Die vorliegende Erfindung betrifft schwefelhaltige Organosiliciumverbindungen enthaltende Kautschukmischungen sowie die Verwendung dieser Kautschukmischungen zur Herstellung von Kautschukvulkanisat. Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen, die einen geringen Rollwiderstand aufweisen, verbunden mit einem guten Naßrutschverhalten und einer hohen Abriebsfestigkeit.

Schwefel enthaltende Organosiliciumverbindungen, die als Verstärkungsadditive im Reifenbau eingesetzt werden können, sind bekannt. So werden in DE-OS 2 141 159, 2 141 160 und 2 255 577 bestimmte Organosilane als Verstärkungsadditive insbesondere für kieselsäurehaltige Kautschukvulkanisate beschrieben. Die in den Beispielen beschriebenen Strukturen leiten sich von Trialkoxysilylpropyl-polysulfid ab. Die im Text geeignet genannten Vertreter beginnen mit Alkylbrücken  $\text{Alk} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$ . Methylen-Brücken sind dagegen nicht erwähnt. Auch die DE-OS 2 035 778 beschreibt Verstärkungsadditive auf Organosilanbasis. Wie schon in den genannten Patentanmeldungen leiten sich alle Beispiele von Trialkoxysilylpropyl-Ausgangsverbindungen ab. Die Alkylbrücke soll hier mindestens die Größe von  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  besitzen. Nachteilig an diesen Verbindungen ist, daß die Hystereseverluste nicht nur bei hohen Temperaturen (ca.  $60^\circ\text{C}$ ), sondern auch bei tiefen Temperaturen ( $0^\circ\text{C}$ ) gesenkt werden. Es ist jedoch bekannt, daß geringe Hysterese bei tiefen Temperaturen (0 bis  $20^\circ\text{C}$ ) mit einem schlechten Naßrutschverhalten bei Kfz-Reifen korreliert.

Auch die EP-A 447 066 beschreibt den Einsatz dieser Organosilane auf Trialkoxysilylpropylpolysulfid-Basis zur Herstellung von in hohem Maße Kieselsäuregefüllten Reifenaufläufen. Durch die Kombination eines speziellen, silanmodifizierten Kautschuks, Kieselsäure-Füllstoff und Organosilan gelang es, den Rollwiderstand des Reifens zu verringern. Die im Text als geeignet genannten Vertreter beginnen mit Alkylgruppen; Alkyl =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ . Methylen-Brücken werden dagegen nicht genannt. Auch in dieser Reifenmischung zeigt sich, daß die genannten Chemikalien die Hysterese nicht nur bei höherer Temperatur senken, sondern auch, ungünstigerweise bei tiefen Temperatur.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen unerwartet günstige temperaturabhängige Hystereseeigenschaften hervorrufen. Sie sind damit den Kautschukmischungen überlegen, die Silane auf Trialkoxysilylpropylpolysulfid-Basis enthalten. Dies zeigt sich insbesondere bei neuartigen, hochgradig mit Kieselsäure gefüllten Laufflächenmischungen auf Basis von L-SBR.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Kautschukmischungen enthaltend mindestens einen Kautschuk, einen Vernetzer, einen Füllstoff, gegebenenfalls weitere Kautschukhilfsmittel sowie mindestens ein Verstärkungsadditiv der Formel



worin

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{18}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -Aryl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkoxy oder Phenoxy bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  oder  $\text{R}^3$  eine Alkoxy- oder Phenoxygruppe darstellt und

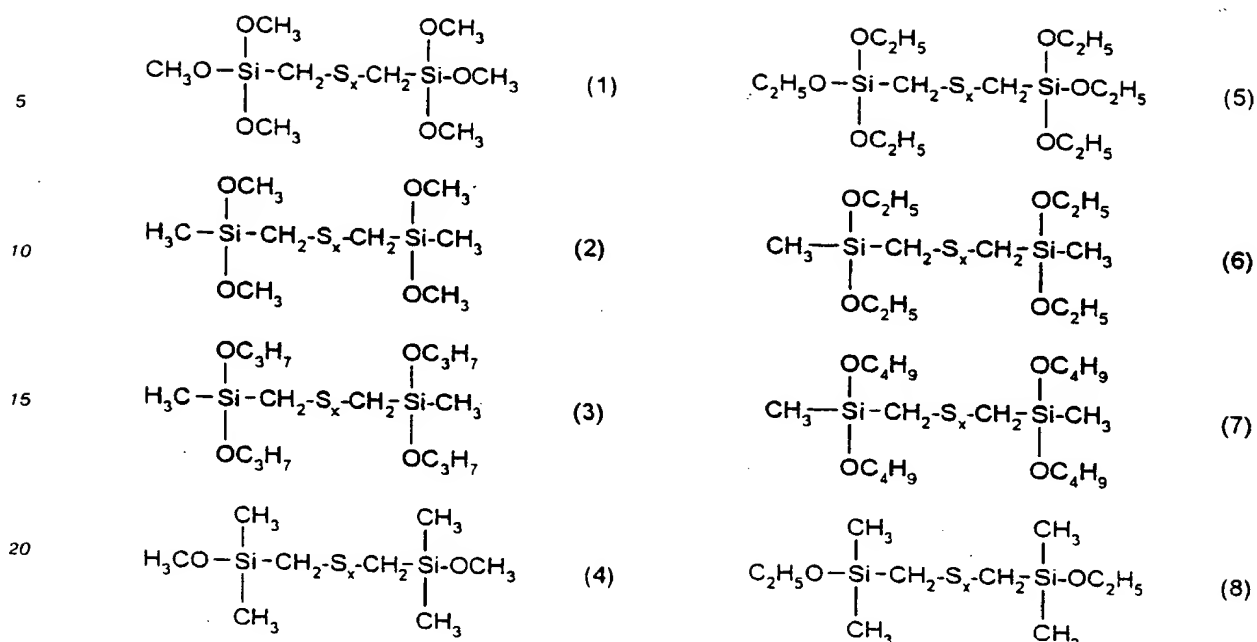
$x$  eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet,

wobei das Verstärkungsadditiv in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des jeweils eingesetzten Kautschuks, eingesetzt wird.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen 0,1 bis 10 Gew.-% Verstärkungsadditive, ganz besonders bevorzugt 1 bis 7,5 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten bevorzugt solche Verstärkungsadditive der obigen Formel, in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  für Methyl, Ethyl, n-Propyl-, Isopropyl, n-Butyl, Amyl, Cyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Dodecyl, Stearyl, Phenyl, 4-Methylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, 4-Nonylphenyl stehen und  $x$  eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet.

Ganz besonders bevorzugt sind Verstärkungsadditive der folgenden nachstehenden Formeln

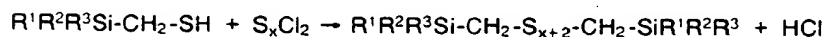


mit  $x = 2$  bis  $6$ .

Die erfindungsgemäßen Verstärkungsadditive können sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verstärkungsadditive kann auf verschiedene Weise erfolgen:

A: Durch Umsetzung von Mercaptogruppen-haltigen Silanen mit Schwefeldichlorid oder Dischwefeldichlorid unter Abspaltung von HCl. Die Reaktion kann in an sich bekannter Art und Weise bei Temperaturen von  $-30$  bis  $+80^\circ\text{C}$ , gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, wie Alkoholen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, durchgeführt werden:



Zur Durchführung der Reaktion verweisen wir auf Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 9, Seite 88 ff. (1955) und Band E 11 (1985), Thieme Verlag, Stuttgart.

B: In besonders vorteilhafter Weise gelingt die Herstellung der erfindungsgemäßen Verstärkungsadditive, wenn man Halogenalkylsilyl ether und Polyhalogenide mit Metallpolysulfiden in Gegenwart von alkoholischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von  $-20$  bis  $+90^\circ\text{C}$  umsetzt:



Als Metallpolysulfide werden bevorzugt solche der Formel  $\text{Me}_2\text{S}_x$  eingesetzt, in der Me für Lithium, Natrium oder Kalium steht und  $x$  eine Zahl zwischen 2 und 6 bedeutet.

Als Lösungsmittel werden bevorzugt Alkohole eingesetzt, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, i-Butanol, Amylalkohol, Hexylalkohol, n-Octanol, i-Octanol, Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol und/oder 1,6-Hexandiol.

Die erfindungsgemäßen Verstärkungsadditive können sowohl in reiner Form als auch aufgezogen auf einen inerten organischen oder anorganischen Träger den Kautschukmischungen zugesetzt werden. Als Trägermaterialien eignen sich insbesondere Kieselsäuren, natürliche oder synthetische Silikate, Aluminiumoxid sowie Ruße.

Als Füllstoffe kommen für die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate in Frage:

- hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$  (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 100 bis 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-oxiden vorliegen.

- Synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikate wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g und Primärteildurchmessern von 10 bis 400 nm. Natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäuren.
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikrokugeln.

5 Bevorzugt werden hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt durch Fällung von Lösungen von Silikaten mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g in Mengen von 5 bis 150 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, zusammen mit den erfindungsgemäßen Verstärkungsadditiven (I) eingesetzt.

Zusätzlich zu den genannten Füllstoffen können diesen noch Ruße zugesetzt werden. Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen 10 BET-Oberflächen von 20 bis 200 m<sup>2</sup>/g, wie z.B. SAF-, ISAF-, IISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden 10 bis 150 Teile helle Füllstoffe (hochdisperse Kieselsäuren), gegebenenfalls zusammen mit 0 bis 20 Gew.-Teilen Ruß, sowie 1,5 bis 10 Gew.-Teilen an erfindungsgemäßen Verstärkungsadditiven (I), jeweils bezogen auf eingesetzten Kautschuk, sowie weitere Kautschukhilfsmittel zur Herstellung der Vulkanisate eingesetzt.

15 Als Vernetzungsmittel werden für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eingesetzt: Peroxide, Schwefel, Magnesiumoxid sowie Zinkoxid, den noch die bekannten Vulkanisationsbeschleuniger, wie Mercaptobenzthiazole, Mercaptosulfenamide, Thiocarbamate und Thiocarbonate zugesetzt werden können. Sowohl die Vulkanisationsbeschleuniger als auch die Vernetzungsmittel können einzeln oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird Schwefel als Vernetzungsmittel eingesetzt. Die 20 Vernetzungsmittel und die Vulkanisationsbeschleuniger werden jeweils in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den jeweils eingesetzten Kautschuk, eingesetzt.

Den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können selbstverständlich noch weitere Kautschukhilfsprodukte zugesetzt werden, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, 25 Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Reaktionsverzögerer, Metalloxide sowie Aktivatoren wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol, die dem Gummifachmann geläufig sind.

Die genannten Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen (0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den jeweils eingesetzten Kautschuk), eingesetzt.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen wird bevorzugt Styrol/Butadien- 30 Kautschuk mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, als Basispolymer (>50 Gew.-% des gesamten Kautschukgehalts der Mischung) eingesetzt und gegebenenfalls mit Naturkautschuk und/oder weiteren Synthesekautschuken verschnitten. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Gentner Verlag, Stuttgart 1980, beschrieben. Sie umfassen u.a.

Polybutadien (BR), Butadien/Acrylsäure-C<sub>1-4</sub>-alkylester-Copolymer (ABR), Polyisopren (IR), Isobutylen/Isopren-Copolymerisate (IIR) und Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate (EPDM).

Ganz besonders bevorzugt wird Lösungs-SBR mit Styrolgehalten von 10 bis 40 Gew.-% und Vinylgehalten von 25 bis 75 % sowie dessen Abmischungen mit Polybutadien und Naturkautschuk.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen erfolgt in üblicher Weise in bekannten Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmischern und Mischextrudern bei Massetemperaturen von 100 bis 40 200 °C und bei Scherraten von 1 bis 1000 sec<sup>-1</sup>.

Die Zugabe der erfindungsgemäßen Verstärkungsadditive sowie die Zugabe der Füllstoffe erfolgt bevorzugt im ersten Teil des Mischprozesses bei Massetemperaturen von 100 bis 200 °C und den erwähnten Scherraten. Sie kann jedoch auch später bei tieferen Temperaturen (40 bis 100 °C) z.B. zusammen mit Schwefel und Vulkanisationsbeschleunigern erfolgen.

45 Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können in üblicher Weise vulkanisiert werden. Die Vulkanisation wird dabei bei Temperaturen von etwa 100 bis 200 °C, bevorzugt bei 130 bis 180 °C, gegebenenfalls bei Drücken von 10 bis 200 bar, durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate eignen sich insbesondere zur Herstellung von Formkörpern, besonders bevorzugt zur Herstellung von Reifen.

## Beispiele

### Beispiel 1

55 Herstellung von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

43,5 g (0,25 mol) Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> in 300 ml abs. Ethanol werden bei Raumtemperatur mit 76 g (0,5 mol) Chlormethyl-dimethyl-ethoxysilan versetzt und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann filtriert man von

ausgefallenem NaCl ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Man erhält 88 g eines dünnflüssigen gelben Öls.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,2 bis 0,3 ppm (Multipllett), 1,2 ppm (Tripllett), 2,2 bis 2,6 ppm (Multipllett), 3,6 bis 3,8 ppm (Quartett)

### Beispiel 2

Herstellung von  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-S}_4\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{OiC}_3\text{H}_7$

43,5 g (0,25 mol)  $\text{Na}_2\text{S}_4$  in 350 ml abs. Isopropanol werden bei  $60^\circ\text{C}$  mit 81,8 g (0,5 mol) Chlormethyl-dimethyl-isopropoxysilan versetzt. Man läßt 14 h bei Raumtemperatur nachrühren, filtriert von ausgefallenem Kochsalz ab und dampft den Rückstand im Vakuum ein.

| Elementaranalyse: |      |     |      |      |
|-------------------|------|-----|------|------|
|                   | C    | H   | S    | Si   |
| ber.:             | 36,9 | 7,7 | 32,8 | 14,4 |
| gef.:             | 37,0 | 7,5 | 32,5 | 14,4 |

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,2 ppm (Multipllett), 1,2 ppm (Dublett), 2,3 bis 2,6 ppm (Multipllett), 3,0 bis 3,2 ppm (Multipllett).

### Beispiel 3

Herstellung von  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_3\text{Si-CH}_2\text{-S}_4\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

59,5 g (0,25 mol)  $\text{Na}_2\text{S}_6$  werden in 350 ml abs. Ethanol vorgelegt. Dann tropft man bei Raumtemperatur 91 g (0,5 mol) Chlormethyl-diethoxy-methylsilan hinzu und rührt 14 h bei Raumtemperatur nach. Man erhält 99 g eines gelben Öls.

| Elementaranalyse: |      |     |      |      |
|-------------------|------|-----|------|------|
|                   | C    | H   | S    | Si   |
| ber.:             | 34,1 | 7,1 | 30,3 | 13,3 |
| gef.:             | 34,6 | 7,2 | 29,6 | 12,9 |

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,2 ppm (Multipllett), 1,2 bis 1,3 ppm (Tripllett), 2,3 bis 2,6 ppm (Multipllett), 3,7 bis 3,9 ppm (Quartett).

### Beispiel 4

Herstellung von  $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{CH}_3\text{Si-CH}_2\text{-S}_4\text{-CH}_2\text{-SiCH}_3(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$

43,5 g (0,25 mol)  $\text{Na}_2\text{S}_4$  werden in 350 ml abs. Isopropanol vorgelegt. Dann tropft man bei Raumtemperatur 105,3 g (0,5 mol) Chlormethyl-diisopropoxy-methylsilan hinzu und rührt 14 h bei Raumtemperatur nach. Man erhält 111 g eines hellgelben dünnflüssigen Öls.

| Elementaranalyse: |      |     |      |      |
|-------------------|------|-----|------|------|
|                   | C    | H   | S    | Si   |
| ber.:             | 40,2 | 8,0 | 26,8 | 11,7 |
| gef.:             | 41,2 | 7,6 | 26,6 | 12,0 |

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,25 ppm (Multipllett), 1,2 ppm (Dublett), 2,3 bis 2,7 ppm (Multipllett), 4,1 bis 4,3 ppm (Multipllett).

#### Beispiel 5

Herstellung von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

43,5 g (0,25 mol) Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> wurden in 275 ml abs. Ethanol vorgelegt. Dann tropfte man bei Raumtemperatur 106 g (0,5 mol) Chlormethyl-triethoxysilan hinzu und rührte 14 h bei Raumtemperatur nach. Man erhielt 118 g eines hellgelben dünnflüssigen Öls.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,2 bis 1,3 ppm (Triplett, 18 Methylprotonen), 2,4 bis 2,7 ppm (Multipllett, 4-CH<sub>2</sub>-Protonen), 3,8 bis 4,0 ppm (Quartett, 12-O-CH<sub>2</sub>-Protonen).

#### Beispiel 6

Wirksamkeitsprüfung der erfindungsgemäßen Verstärkungsadditive in SiO<sub>2</sub>-gefüllten Vulkanisaten:

Die folgenden Mischungen wurden im Knetter bei 150 °C Innentemperatur hergestellt. Schwefel und Beschleuniger wurden auf der Walze bei 50 °C nachgemischt. Zur Vulkanisation wurden die Mischungen in beheizbaren Pressen 30 Minuten lang auf 160 °C erhitzt.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 6003

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |  |   |
|---|---|--|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betrifft Anspruch  | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| X   | RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY.,<br>Bd.57, 1984, AKRON US<br>Seiten 675 - 685<br>P.VONDRACEK ET AL. 'The effect of the<br>structure of sulfur-containing silane<br>coupling agents on their activity in<br>silica-filled SBR'<br>* Seite 677; Tabellen I,II *<br>----- | 1,2  | C08K5/54<br>C08L21/00                   |
|   |   |  | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int.Cl.6) |
|   |   |  | C08K                                    |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |  |   |
| Recherchenort<br><b>DEN HAAG</b>  |   | Abschlußdatum der Recherche<br><b>31. Mai 1995</b>   | Prüfer<br><b>Van Humbeeck, F</b>        |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>  |   |  |   |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer<br>anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>P : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |   | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder<br>nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>-----<br>A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes<br>Dokument |   |

EP FORM 150 (03.93) (P4/C6)

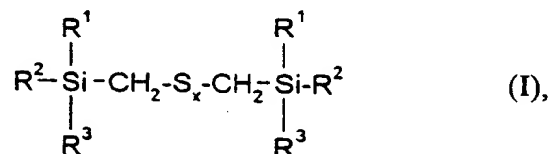


|    | Rezeptur  | Vgl.1 | Vgl.2 | A     | B     | C     | D     |
|----|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    | SBR-Kautschuk (VSL 1950 S 25)   | 96    | 96    | 96    | 96    | 96    | 96    |
| 5  | BR-Kautschuk (Buna CB 11)   | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    |
|    | Kieselsäure (Vulkasil S)  | 80    | 80    | 80    | 80    | 80    | 80    |
|    | Stearinsäure  | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| 10 | Zinkoxid  | 2,5   | 2,5   | 2,5   | 2,5   | 2,5   | 2,5   |
|    | Ruß Corax 3   | 6,5   | 6,5   | 6,5   | 6,5   | 6,5   | 6,5   |
|    | arom. Weichmacher (Ingralen 450)  | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     |
|    | oligomeres Trimethylchinolin (Vulkanox HS)  | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| 15 | N-Isohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (Vulkanox 4020)   | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
|    | Ozonschutzwachs (Antilux 654)   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   |
| 20 | Bis-triethoxysilylpropyl-tetrasulfid gern. DE-OS 2 255 577 identisch mit Silan 1 der EP-A 447 066 | 6,5   | -     | -     | -     | -     | -     |
|    | 3-(Triethoxysilyl-propyl-dithiobenzthiazol analog Silan-2 der EP-A 447 066                        | -     | 6,5   | -     | -     | -     | -     |
| 25 | Verb. gemäß Bsp. 1  | -     | -     | 6,5   | -     | -     | -     |
|    | Verb. gemäß Bsp. 2  | -     | -     | -     | 6,5   | -     | -     |
|    | Verb. gemäß Bsp. 3  | -     | -     | -     | -     | 6,5   | -     |
|    | Verb. gemäß Bsp. 4  | -     | -     | -     | -     | -     | 6,5   |
| 30 | Auf der Walze / 50 °C:<br>Cyclohexylmercaptobenzthiazolsulfenamid                                 | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   |
|    | Diphenylguanidin  | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |
| 35 | Schwefel  | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   |
|    | Cyclohexylthiophthalimid  | 0,1   | 0,1   | 0,1   | 0,1   | 0,1   | 0,1   |
|    | Mechanische Eigenschaften: Modul 100 (MPa)  | 2,7   | 2,9   | 5,1   | 5,2   | 5,6   | 3,6   |
|    | Festigkeit (MPa)  | 16,6  | 16,2  | 13,4  | 14,1  | 14,2  | 15,4  |
| 40 | Dehnbarkeit (%)   | 408   | 384   | 223   | 235   | 230   | 328   |
|    | Härte (Shore A)   | 69    | 70    | 76    | 74    | 77    | 72    |
|    | Elastizität (70 °C)   | 50    | 51    | 56    | 58    | 56    | 54    |
| 45 | Abrieb (DIN 53 516)   | 123   |       | 118   | 108   | 105   | 122   |
|    | tan delta (0 °C)  | 0,432 | 0,402 | 0,518 | 0,529 | 0,474 | 0,484 |
|    | tan delta (60 °C)   | 0,120 | 0,127 | 0,083 | 0,088 | 0,091 | 0,090 |

50 Diese Prüfungen machen deutlich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen wesentlich effektivere Füllstoffaktivatoren sind als die Vergleichsverbindungen. Dies wird deutlich an den erheblich gestiegenen Moduli, Härten, Elastizitäten. Insbesondere die dynamische Dämpfung bei 60 °C (gemessen als Verlustfaktor tan delta), die für den Rollwiderstand eines Reifens verantwortlich ist, ist bei 60 °C erheblich verringert. Umso überraschender ist es, daß das die dynamische Dämpfung bei 0 °C (gemessen als tan delta bei 0 °C);  
55 die für die Naßrutschfestigkeit verantwortlich ist, erheblich höher ist als bei beiden Vergleichsbeispielen.

## Patentansprüche

1. Kautschukmischungen, enthaltend mindestens einen Kautschuk, einen Vernetzer, einen Füllstoff gegebenenfalls weitere Kautschukhilfsmittel sowie mindestens ein Verstärkungsadditiv der Formel



worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder Phenoxy bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> eine Alkoxy oder Phenoxygruppe darstellt und

x eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet,

wobei das Verstärkungsadditiv in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des jeweils eingesetzten Kautschuks, eingesetzt wird.

2. Verwendung der Kautschukmischung gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten.